

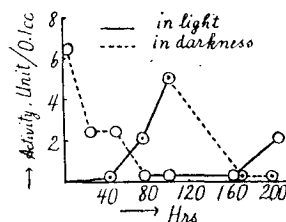
Title	フェニルスチボン酸の研究(第3報) : フェニルアンチモニル酒石酸の構造
Author(s)	中井, 利三郎; 豊田, 龍之助; 友野, 元
Citation	京都大学化研講演集 (1949), 19: 71-73
Issue Date	1949-12-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/73988">http://hdl.handle.net/2433/73988</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

に初め暗所に於て發芽せしめたものを明所に置き, 相當に酵素活度が現れた頃再び暗所に一定時間放置した. そのときの各々の酵素活度の消長は第2圖の通りである.

以上の實驗によつてこの酵素の活性の發見が Chlorophyll の存在する部位に限られ, 且つ日光の照射を必要とすることが考えられる. 種子の發芽に於て, その初期に於ける色素の生成は Chlorophyll a に限られ, 次いで Chlorophyll b の生成とともに同化が活潑となることは既知の事實である. このことを考慮に入れて行つた實驗結果(第2圖)を見ると, 酵素活度の増加は Chlorophyll b の生成とともに増加する如く見られる.

(昭和24年7月16日受理)

第2圖  
Carbonic anhydrase Activity of Barley Germ in light and dark.



### 34. フェニルスチボン酸の研究(第3報)

#### フェニルアンチモニル酒石酸の構造

中井利三郎, 豊田龍之助, 友野 元

酒石酸或はカテコールのアンチモニル( $\text{Sd}^{\text{III}}$ )誘導體<sup>1)2)3)</sup>及び無機 $\text{Sb}^{\text{V}}$ の誘導體<sup>4)</sup>の研究はあるが, フェニルスチボン酸<sup>5)6)</sup>と酒石酸より導かれるアンチモニル( $\text{Sb}^{\text{V}}$ )誘導體<sup>7)</sup>の構造に關する報告をみないのでこれを研究した.

**フェニルアンチモニル酒石酸の生成** 酒石酸の5%水溶液に過剰のフェニルスチボン酸を加えて8時間加温し, 不溶物を除去した濾液を濃縮すると, 酒石酸類似的無色の結晶が得られる. これを水より再結して $\text{P}_2\text{O}_5$ 上で室温乾燥した.

分析値

$\text{Sd}=32.2\%$

分子量=381

理論値  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{Sb}$

$\text{Sd}=32.02\%$

分子量=385

この結晶は熔融しない, 有機溶媒には不溶水にはよく溶解し酸性を呈す. 水溶液に無機酸或はアルカリを添加しても沈澱を生じない.

**ナトリウム鹽の生成** フェニルアンチモニル酒石酸の水溶液を $\text{NaOH}$ で中和濃縮してナトリウム鹽を得ようとしたが一定のものを得ることが困難であつたから, 重酒石酸ソーダの5%水溶液にフェニルスチボン酸の過剰を加えて加温し, 濾液を濃縮すると一定の組成を示す無色の結晶が得られた.

分析値

$\text{Sb}=30.0\%$

分子量=170

理論値  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{SbNa}$

$\text{Sb}=30.2\%$

分子量=403

その水溶液は酸性を示し明かに酸性ナトリウム鹽である.

**含有水分** フェニルアンチモニル酒石酸を外氣に放置すると10%の増量を示すが100°に於て減壓に保つと5%の減量が認められた。之を水分とすると前者は2モルの増加で後者は1モルの減少に相當する。ナトリウム鹽は放置するも増量を示さずたゞ100°に於て減壓に保つと5%(1モル弱)の減量を示す。これらの含有水分の性状を檢討する目的で熱天秤を使用した。結果は遊離酸及びナトリウム鹽共に70°に於て水分の離脱を始め徐々に重量を減少し、一定組成の化合物の生成を示すことなく170—200°に於て分解する。對照として吐酒石( $\text{Sb}^{\text{III}}$ )に就て見るに、この場合160°に於て水分の離脱を始め200°以上300°(分解溫度)迄重量の減少なく安定な化合物の生成が認められた。又吐酒石を過酸化水素で處理して得た $\text{Sb}^{\text{V}}$ のアンチモニル酒石酸加里に就てはフェニルアンチモニル酒石酸及びナトリウム鹽と同様の結果を得た。従つて $\text{Sb}^{\text{V}}$ のアンチモニル化合物の離脱可能水分は所謂結晶水ではなく、恐らく分子内の水酸基の分解により生成すると考える。

**フェニルアンチモニル酒石酸及び酸性鹽の中和** 遊離酸及び酸性鹽各々0.1gをN/10NaOHで中和滴定すると、次表の如く初期の10分間に全中和量の約80%を消費し、その後は緩徐となり、2時間後には尙中和が完了しない恰も三鹽基性酸の様な舉動であるが、 $\text{Sb}:\text{Na}=1:2$ 以上に於ては加水分解が伴うことを考察對照におく必要がある。

試料0.1gを中和するに要するN/10NaOH(cc).

時 間 (分)		10	30	60	120
フェニルアンチモニル 酒石酸 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{Sb}$	N/10NaOHcc.	6.0	6.6	7.0	7.4
	$\text{Sb}:\text{Na}$ $1:x$	2.3	2.5	2.6	2.8
同 上 ナトリウム鹽 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{SbNa}$	N/10NaOHcc.	3.4	3.6	3.7	3.85
	$\text{Sb}:\text{Na}$ $1:(1+x)$	1.38	1.43	1.5	1.6

**結論及び考察** フェニルアンチモニル酒石酸( $\text{Sb}^{\text{V}}$ )及びモノナトリウム鹽の水溶性、含有水分の性状、分子量及びアルカリ滴定から遊離酸に對し次の配位數6のイオン構造を與えることが出来る。

$$\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ \downarrow \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{Sb} \begin{array}{l} \diagup \text{O}-\text{C}-\text{COOH} \\ \diagdown \text{O}-\text{C}-\text{COOH} \\ || \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} \end{array} \right] \text{H}^+$$
 而してモノナトリウム鹽及び恐らくジナトリウム鹽も同様な $\text{H}^+$ 乃至は $\text{COOH}$ 基の $\text{H}$ を $\text{Na}$ で置換した配位構造をとると考える。然るに $\text{Sb}:\text{Na}=1:2$ 以上即ちジナトリウム鹽の $\text{H}$ を $\text{Na}$ で置換する場合には、同時にアンチモニル結合の加水分解を作り、徐々にフェニルチベン酸ナトリウムを生成し、結果に於て三鹽基性の舉動を呈することになる。従つてアンチモニル結合が形成されて上記の配位構造を保つには酸性が必要である。以上の觀點に於て若し酒石酸の $\text{COOH}$ 基の1つが $\text{Sb}$ の $\text{OH}$ 基とエステル結合をするとすれば、 $\text{Sb}:\text{Na}=1:1$ 以上に於て既にアンチモニル結合の加水分解が認められるはずである。従つて錯イオン内の酒石酸の二つの $\text{COOH}$ 基は遊離状態にあつて酒石酸の2つの $\alpha\text{-OH}$ 基によつてアンチモニル結合を形成するとした上記の式は妥當と考える。

- 1) W. G. Christiansen, Org. deriv. of Antimony. 1925, 84.
- 2) K. Bodendorf, C. A. 28, 3022, 1934.

- 3) I. M. Wheeler & C. K. Banks. J. A. C. S. 70, 1264, 1948.
- 4) H. Schmidt. D. R. P. Nr. 263455.
- 5) 中井, 豊田, 友野. 化研講演集, 第18集, 22, 昭和24.
- 6) Doak. J. A. C. S. 68, 1991, 1946 (原文未見).
- 7) 荻生, 中井, 友野. 日本特許 169527 (昭20).

(昭和24年7月9日受理)

### 35. 高重合の初期機構

浦川 則男, 岡村 誠三

1) 重合度に就て 生長する確率を  $\alpha$ , 停止する確率を  $(1-\alpha)$ , 生長速度  $v_B$  及び停止速度を  $v_C$  とすれば,

$$\frac{\alpha}{v_B} = \frac{(1-\alpha)}{v_C}$$

$$\therefore (1-\alpha) = \frac{v_C}{v_B + v_C} \quad (1)$$

重合度  $P$  の分子の生成する確率  $W_P$  は,

$$W_P = \alpha^{P-1}(1-\alpha) \quad (2)$$

猶平均重合度  $\bar{P}$  は,

$$\bar{P} = \frac{\int_1^{\infty} P \cdot W_P \cdot dP}{\int_1^{\infty} W_P \cdot dP} \quad (3)$$

(2)を代入して解けば,

$$\bar{P} - 1 = \frac{-1}{\ln \alpha} \quad (4)$$

従つて (1) と (4) より,

$$\bar{P} - 1 = \frac{-1}{\ln \frac{v_B}{v_B + v_C}} \quad (5)$$

高重合では  $v_B \ll v_C$  として,

$$\bar{P} - 1 = \frac{v_B}{v_C} \quad (6)$$

即ち初期反応では (5) 式を用うべきであるから, 同じ  $\bar{P}$  の値に對して (6) 式で  $v_B/v_C$  を算出すれば値が異つて来る.

$$((5)式から求めた \bar{P} - 1) = 1/\epsilon((6)式よりの \bar{P} - 1) \quad (7)$$

$\bar{P}$	2	3	4	6	8	11	101
$\epsilon$	0.582	0.771	0.841	0.910	0.933	0.952	0.995